

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



②特願昭 46-56267 ①特開昭 48-22449

④公開昭48.(1973) 3. 22 (全5頁)

審査請求 無

特 許 願 (3)

昭和 4 年 7 月 27 日

特許庁長官殿

① 日本国特許庁  
公開特許公報

1. 発明の名称

24-ジメチルナフタレンの精製方法

2. 発明者

イワタニ シンゴ  
山口県岩国市堀町1丁目4の5 (ほか5名)

3. 特許出願人

大阪府北区御田1番地  
(300) 帝人株式会社  
代表者 大屋 晋三

4. 代理人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号  
(飯野ビル)  
帝人株式会社  
(6572) 分理士 仲 熊 弘  
連絡先 (500) 4481 高山 勇



5. 添附書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 委 任 状 1 通



庁内整理番号

7169 44

⑤ 日本分類

16 D411

明 細 書

1. 発明の名称

24-ジメチルナフタレンの精製方法

2. 特許請求の範囲

- 24-ジメチルナフタレン 25-80%以上
- 14-ジメチルナフタレン 35-75%以上
- 15-ジメチルナフタレン 0-25%以上
- 27-ジメチルナフタレン 0-5%以上
- 他のポリメチルナフタレン 0-20%以上
- 及/又はモノメチルナフタレン

を含有する混合ナフタレン類の均一な液状混合物を-10〜70℃として24-ジメチルナフタレンを主成分とする抽出成分を析出分離した後、該抽出成分を炭素数5〜10の脂肪族炭化水素及び/又は脂肪族炭化水素で処理することを特徴とする24-ジメチルナフタレンの精製方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は24-ジメチルナフタレンの精製方法に関する。更に詳しくはジメチルナフタレン類

化合物より24-ジメチルナフタレンを分離精製する方法に関する。

従来、24-ジメチルナフタレンを酸化して得られる24-ナフタレンジカルボン酸とエチレングリコールとより得られるポリエステルは、繊維、フィルム等の成型品として極めて優れた性質を有するものである事がよく知られており、その原料である24-ジメチルナフタレンを効率的に得る方法を見出す事は極めて重要である。

24-ジメチルナフタレンを得る方法としては、従来は石油から採取していたが、採取物中に24-ジメチルナフタレンと共に必ず抽出性の27-ジメチルナフタレンが含まれて来るので24-ジメチルナフタレンを高純度で分離する事は困難であつた。その為、例えばジメチルナフタレン類を水蒸してその水蒸気加物を凝縮分離後、脱水蒸して24-ジメチルナフタレンを得るという煩雑な方法をとらなければならず、その上純度の高い目的物を収量よく得る事が出来な

い。5%以上の27-ジメチルナフタレン

ンが混入した24-ジメチルナフタレンを酸化して、24-ナフタレンジカルボン酸を製造した場合、24-異性体の純度向上は極めて困難となり、しかもこの限の混合物から得られたポリエステルの機械及びフィルムは、前記24-異性体のみから得られた機械及びフィルムに比べその物性に幾分の性質を著しく損う。

本発明者は、出来る限り27-ジメチルナフタレンが24-ジメチルナフタレンに混入しないジメチルナフタレン類を得る方法について検討した、結果24-ジメチルナフタレンを豊富に含むジアルキルナフタレン類から24-ジメチルナフタレンを分離する工程に改良を加え、分離温度と精製処理とを組合わせることにより効率よく、高純度24-ジメチルナフタレンを得る方法を見出した。

即ち、本発明は

24-ジメチルナフタレン	86~95モル%
1,6-ジメチルナフタレン	35~75モル%
1,8-ジメチルナフタレン	0~25モル%
27-ジメチルナフタレン	0~5モル%

- 3 -

らジメチルナフタレンが混入し、以後の精製工程で充分精製することが困難となる。

本発明方法において用いる前記組成の混合ナフタレン類は、例えば15-ジメチルナフタレン、16-ジメチルナフタレン及び25モル%以下の24-ジメチルナフタレンより成る群から選ばれた1種又はそれ以上を異性化させることにより得られるが、勿論他の方法によつて得られたものでも前記組成を有するものであれば良い。

本発明方法において、混合ナフタレン類より24-ジメチルナフタレンを分離する温度は-10~70℃であり、とくに次のような温度範囲で分離する方法が好ましい。

(1) 混合ナフタレン類を0~25℃に冷却して昇昇する方法、(2) 混合ナフタレン類を2段階以上で、0~70℃の温度の範囲で、はじめは高温で次はより低温で、前段階で得た昇昇より24-ジメチルナフタレンを主たる成分とする結晶を分離する方法、(3) 混合ナフタレン類にたとえば本発明方法で24-ジメチルを主たる成分とする

他のポリメチルナフタレン

及び/又はモノメチルナフタレン } 0~20モル%  
を含有する混合ナフタレン類の均一な液状混合物を-10~70℃として24-ジメチルナフタレンを主成分とする結晶成分を析出したした後、該結晶成分を炭素数5~10の脂肪族炭化水素及び/又は脂環族炭化水素で処理することを特徴とする24-ジメチルナフタレンの精製方法である。

本発明方法において用いる混合ナフタレン類は、前記組成を有するものでなければならぬが、特に24-ジメチルナフタレン、16-ジメチルナフタレン、15-ジメチルナフタレン、27-ジメチルナフタレン等以外の他の、ポリメチルナフタレン及び/又はモノアルキルナフタレンの量は0~10モル%であることが好ましい。

前記混合ナフタレン中中の15-ジメチルナフタレン、27-ジメチルナフタレンが各々2.5モル%、5モル%より多い場合には、本発明方法を適用しても24-ジメチルナフタレン中にこれ

- 4 -

結晶を分離した昇昇を加えてスラリー濃度を調節しながら-10℃以上好ましくは0~25℃で24-ジメチルナフタレンを主たる結晶を分離する方法、(4) 混合ナフタレン類に本発明方法のはじめの段階で得られる24-ジメチルナフタレンを主たる成分とする結晶に、炭素数5~10の脂肪族炭化水素及び/又は脂環族炭化水素で精製を行つて得られる24-ジメチルナフタレンの比較的少ない混合ナフタレン類を加えて0~25℃で、24-ジメチルナフタレンを主たる成分とする結晶を分離する方法。

以上のような方法で分離して得られる24-ジメチルナフタレンを主たる成分とする結晶は、一般に次のような組成、即ち

24-ジメチルナフタレン	70モル%以上
16-ジメチルナフタレン	20モル%以下
15-ジメチルナフタレン	20モル%以下
27-ジメチルナフタレン	1モル%以下
他のポリメチルナフタレン	} 5モル%以下
及び/又はモノアルキルナフタレン	

- 5 -

を有しており、かかる結晶は次に炭素数5~10の脂肪族炭化水素及び/又は脂環族炭化水素で処理され。

また、前記結晶を分離したときに得られる残渣は、一般に次のような組成、即ち

24-ジメチルナフタレン 0~15% 重量

14-ジメチルナフタレン 50~95% 重量

15-ジメチルナフタレン 0~30% 重量

27-ジメチルナフタレン 0~5% 重量

他のポリメチルナフタレン

及び/又はモノアルキルナフタレン 20% 重量以上

を有しており、このように残渣は24-ジメチルナフタレン含量が少なく、異性化反応の原料として用いるのに適したものである。なお異性化反応の原料として用いる際に、前記ポリメチルナフタレン及び/又はモノアルキルナフタレンは濃縮によつて除き、その含量を20% 重量以下とすることが好ましい。

本発明方法において使用する炭素数5~10の脂肪族炭化水素としては例えばローペンタン

- 7 -

ナフタレン不純物(27-ジメチルナフタレン、15-ジメチルナフタレン等)の混入が少なく、効果が大きい。更にこれら(1)、(2)の方法を組合せて用いる事も効果があり、分離-(1)洗滌-(2)再結晶の如き方法をとる事が出来る。これらの処理は1回で充分であるが2回以上行つてもよい。

再結晶の際の加熱温度は200℃以下であればよいが、再結晶後の冷却又は洗滌処理は、45~10℃、好ましくは25~0℃で行うことが好ましい。

また結晶分離工程で得られた結晶を前記溶剤により再結晶若しくは洗滌して高純度の24-ジメチルナフタレンを得た後の溶剤可溶分は、溶剤を留去り残渣を結晶分離工程の原料に戻すか、又は異性化反応の原料として用いることが出来る。

本発明方法によれば、純度95%以上の24-ジメチルナフタレンを容易に得る事が可能である。

- 9 -

イソペンタン、エーヘキサン、イソヘキサン、3-メチルペンタン、2,2-ジメチルブタン、エーヘブタン、イソヘブタン、3-メチルヘキサン、2,2-ジメチルペンタン、エーオクタン、イソオクタン、エーノナン、エーデカン等があり炭素数5~10の脂肪族炭化水素としては、例えばシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、ジメチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、デカリン等がある。

前記溶剤の使用量は24-ジメチルナフタレンを主たる成分とする結晶に対して、重量にして1倍量~50倍量好ましくは、1倍量~5倍量である。

本発明方法における前記溶剤による結晶の処理は、(1)前記溶剤中に結晶をスラリー状として投入し洗滌処理しても良く、また(2)加熱して一度ジメチルナフタレンを溶剤中に溶解した後冷却する再結晶処理を行なつても良い。これらの方法の内でも特に(2)の再結晶処理が結晶性ジメ

- 8 -

以下実施例を挙げて本発明について詳述する。実施例中の「部」、「g」は「重量部」、「重量%」である。



#### 実施例 1

シリカーアルミナ触媒 用い 290℃で1.5-ジメチルナフタレンの異性化により得られた下記組成、即ち

メチルナフタレン類	4モル%
2,6-ジメチルナフタレン	40モル%
1,6-ジメチルナフタレン	42モル%
1,5-ジメチルナフタレン	11モル%
トリメチルナフタレン類	3モル%

の混合ナフタレン類100部を290℃より3℃にまで冷却し、析出してくる結晶を高真空下で吸引分別した。結晶上部から2 $\mu$ /cm<sup>2</sup>の圧力をかけつつ全く液体が落下しなくなるまで吸引して得られた結晶は43部である。この結晶をガスクロマトグラフで分析したところ、次のような組成

2,6-ジメチルナフタレン	82モル%
1,6-ジメチルナフタレン	14モル%
1,5-ジメチルナフタレン	3モル%
モノメチルナフタレン	1モル%

- 11 -

#### 実施例 4

実施例1の方法において冷却分離時の温度のみが異なり、混合物組成、分離操作、溶剤処理条件等は全て実施例1と同一の条件下で分離を行なった。

分離温度	-5℃	
冷却分離結晶量	55部	
組 成	2,6-ジメチルナフタレン	70モル%
	1,6-ジメチルナフタレン	15モル%
	1,5-ジメチルナフタレン	15モル%
	モノメチルナフタレン	1モル%
	トリメチルナフタレン	1モル%
再結晶後	33部	
組 成	2,6-ジメチルナフタレン	95モル%
	1,6-ジメチルナフタレン	1モル%
	1,5-ジメチルナフタレン	4モル%

#### 実施例 5 ~ 7

2,6-ジメチルナフタレン	40モル%
1,6-ジメチルナフタレン	41モル%
1,5-ジメチルナフタレン	5モル%
1,3-ジメチルナフタレン	5モル%
2,7-ジメチルナフタレン	5モル%
メチルナフタレン	3モル%
トリメチルナフタレン	2モル%

- 15 -



特開 昭48-22449 (4)

を有していた。

この結晶を86部のローヘキサンに60℃で溶解させ、5℃まで冷却し、析出した結晶を分別した。分別して得られた結晶は32部で、その組成は次に示す通りであつた。

2,6-ジメチルナフタレン	98.7モル%
1,6-ジメチルナフタレン	0.9モル%
1,5-ジメチルナフタレン	0.4モル%

#### 実施例 2, 3

実施例1においてローヘキサンの代りにシクロヘキサン及びデカリンを用いる以外は、実施例1と全く同様に行なつた結果、次のような組成の結晶を得た。

	実施例2 シクロヘキサン	実施例3 デカリン
得られた結晶	32部	32部
組 成		
2,6-ジメチルナフタレン	98.0モル%	92.5モル%
1,6-ジメチルナフタレン	1.0モル%	1.0モル%
1,5-ジメチルナフタレン	1.0モル%	1.0モル%
モノメチルナフタレン	1.0モル%以下	0.5モル%

- 12 -

の組成をもつた混合ナフタレン類20部を室温まで冷却し、減圧分別して結晶8部を得た。

この結晶の組成は、下記の通りであつた。

2,6-ジメチルナフタレン	75モル%
1,6-ジメチルナフタレン	15モル%
1,5-ジメチルナフタレン	9モル%
メチルナフタレン	1モル%
トリメチルナフタレン	1モル%以下

この結晶4部に、ローヘキサン、メチルシクロペンタン、デカリンをそれぞれ3部加え、その沸点で加熱し、次に10~20℃に冷却して析出してくる結晶を分別した。

実施例	溶 剤	得られた結晶 (部)	純 度 (2,6-ジメチルナフタレンとして、%)
5	ローヘキサン	36	97
6	メチルシクロペンタン	28	96
7	デカリン	27	96

得られた結晶を、再度同一溶剤をナフタレン類に対して同量用いて処理すると、純度収率80~90%で2,6-ジメチルナフタレンを98%以上の純度で得ることができた。

- 14 -



## 比較例 1

2,6-ジメチルナフタレン	2.8モル%
1,6-ジメチルナフタレン	4.9モル%
1,5-ジメチルナフタレン	3.1モル%

である混合ナフタレン10.0部を5℃まで冷却し、3.5部の結晶を析出した。

その組成は

2,6-ジメチルナフタレン	3.7モル%
1,6-ジメチルナフタレン	1.5モル%
1,5-ジメチルナフタレン	4.8モル%

であつた。

これは7.0部のローヘキサンを用いて実施例1と同様に再結晶したが得られた結晶は1.6部で組成は

2,6-ジメチルナフタレン	7.0モル%
1,6-ジメチルナフタレン	2.0モル%
1,5-ジメチルナフタレン	2.8モル%

であつた。

特許出願人 帝人株式会社

代理人弁護士 仲 熊 弘 毅

- 15 -

## 手続補正書

昭和46年 9月14日

特許庁長官殿

## 1. 事件の表示

特願 昭 46 - 56267 号

## 2. 発明の名称

2,6-ジメチルナフタレンの精製方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区梅田1番地  
(300) 帝人株式会社

## 4. 代理人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号  
(飯野ビル)  
帝人株式会社内  
(6572) 弁護士 仲 熊 弘 毅  
連絡先 (500) 4451 高山 勇



## 5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 6. 補正の内容

- 1 -

## 6. 明細書以外の説明

イソナフ オブナ 山口県岩国市尾津町1丁目280	1	川 崎 市 尾 津 町
山口県岩国市尾津町1丁目280	6	同 同
ヤマナフ 山口県岩国市山手町5丁目90	2	中 村 町
山口県岩国市尾津町1丁目280	7	同 同
山口県岩国市山手町5丁目1040		同 同

## (1) 明細書第14頁に

実施例	溶 剤	得られた結晶 (部)	純 度 (2,6-ジメチルナフタレンとして、%)
5	ローヘキサン	3.6	97
6	メチルシクロペンタン	2.8	96
7	デカリン	2.7	96

とあるを、次のように訂正する。

結晶の分析結果を第2表に示した。

第2表

実施例	溶 剤	得られた結晶 (部)	純 度 (2,6-ジメチルナフタレンとして、%)
5	ローヘキサン	2.6	97
6	メチルシクロペンタン	2.8	96
7	デカリン	2.7	96

以 上

- 2 -